# Zur Kenntnis

der

tertiären aromatischen

# Phosphine, Arsine, Stibine

und über

# Triphenylphosphorbetain.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

**August von Gimborn**

aus Emmerich.

---

**Rostock.**

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1891.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

# Einleitung.

Der Thatsache, dass viele Elemente mit verschiedener Wertigkeit auftreten, verdanken wir eine grosse Anzahl anorganischer, sowie auch namentlich organischer Verbindungen, welche in einem Molekül eine verschiedene Anzahl gleicher oder verschiedener Elemente oder Radikale enthalten.

Wichtige Repräsentanten dieser Klasse von Elementen sind Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth. Diese sind es, welche sowohl dreiwertig als auch fünfwertig aufzutreten vermögen und mit mehr oder weniger grosser Leichtigkeit aus dem dreiwertigen Zustand in den fünfwertigen übergeführt werden können. Rein anorganische Verbindungen solcher Art sind schon lange Zeit bekannt, so z. B. Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, von denen letzteres schon im Jahre 1810 von H. Davy dargestellt wurde.

Wenn man auch einwenden kann, dass Phosphorpentachlorid keine eigentliche atomistische Verbindung sei, sondern blos aus Molekülen: $PCl_3$ und $Cl_2$ bestehe, indem es sich bekanntlich bei höherer Temperatur in diese Moleküle spaltet, so trifft dies doch nicht für das nahe verwandte Phosphorpentafluorid zu, in welchem der Dampfdichte gemäss unstreitig Fünfwertigkeit des Phosphors anzunehmen ist.

Die ersten Versuche, welche darauf hinzielten eine Verbindung organischer Raidcale mit Phos-

phor zu erhalten, wurden im Jahre 1846 von P. Thenard[1]) ausgeführt. Dieser Forscher untersuchte die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl, wobei er fünf phosphorhaltige Körper erhielt, von denen hervorzuheben sind das Trimethylphosphin und der, dem Kakodyl entsprechende methylierte zweifach Phosphorwasserstoff: $(CH_3)_2 = P_{--} P_{=} (CH_3)_2$, der jedoch sehr wenig bekannt ist.

Eine bequemere Methode zur Darstellung tertiärer Phosphine erzielte A. W. Hofmann[2]), indem er Zinkalkyle auf Phosphortrichlorid einwirken liess. Im Jahre 1871 stellte derselbe Chemiker[3]) die primären und secundären Phosphorbasen dar, welchen die Phosphine mit aromatischen Radikalen folgten. Er erhielt diese durch Anwendung von Benzylchlorid statt der Alkylhalogene[4]) nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_5CH_2Cl + 2PH_3HJ + ZnO =$$
$$2P(CH_2C_6H_5)H_2HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Hier finden wir das aromatische Radikal durch die $CH_2$Gruppe an den Phosphor gebunden. Man kann derartige Verbindungen wohl als die Brücke zu den wahren aromatischen Phosphinen bezeichnen, in welchen der Phosphor direkt mit dem Benzolkern verbunden ist. Solche lehrte uns A. Michaelis[4]) kennen, nachdem ihm im Jahre 1873 die Darstellung des Phenylphosphorchlorürs oder Phosphenylchlorids gelungen war.

Durch die Darstellung der aromatischen Phosphine war nun der Weg zu einer grossen Anzahl neuer Verbindungen gebahnt, und somit ein grosses

---

[1]) Compt. rend. 25, 892; Jahresber. für Chem. 1847 und 1848, 645.

[2]) Compt. rend. 41, 831; Annal. d. Chem. CIV, 1.

[3]) Ber. d. Chem. Ges. IV, 372.

[4]) Ber. d. Chem. Ges. V, 100.

Feld für die Wissenschaft von jenem Forscher erobert worden.

Durch die Kombination der Methoden zur Darstellung der Phenyl- und Alkylphosphine gelang es auch zu solchen Phosphinen zu gelangen, die zugleich Radikale der Fettreihe und der aromatischen Reihe enthalten, z. B. Dimethylphenylphosphin: $(CH_3)_2PC_6H_5$.

Tertiäre Phosphine, die nur aromatische Radicale enthalten, wurden viel später dargestellt. Das erste derselben war das Triphenylphosphin, welches zuerst von A. Michaelis und L. Gleichmann[1]) im Jahre 1882 erhalten und später in einfacherer und ergiebiger Weise von A. Michaelis und Reese gewonnen worden ist.[2])

Die grosse Reaktionsfähigkeit dieses Phosphins führte bald zu zahlreichen neuen Verbindungen[3]). Auch ich habe mich in der nachfolgenden Abhandlung mit Untersuchung von Derivaten dieses Phosphins beschäftigt und insbesondere die Verbindung desselben mit Chloressigsäureester studiert. Unter den Abkömmlingen dieser Verbindung ist von besonderem Interesse Triphenylphosphorbetain, welches sich als Einwirkungsprodukt von NaOH auf dem salzsauren Triphenylphosphorbetainäthylester nach folgender Gleichung bildet:

$$(C_6H_5)_3P\begin{cases}Cl\\CH_2\end{cases}COOC_2H_5 +$$

$$NaOH = (C_6H_5)_3P\begin{cases}CH_2CO\\O\end{cases} +$$

$$C_2H_5OH + NaCl.$$

Da schon analoge Verbindungen erhalten worden sind, verfolgte ich die Geschichte der Betaine und

---

[1]) Ber. d. Chem. Ges. XV, 802.

[2]) Ber. d. Chem. Ges. XV, 1610.

[3]) Inaug. Diss. von Soden. Tübingen 1885.

erlaube mir im Nachfolgenden eine Litteraturübersicht zu geben.

Im Jahre 1862 untersuchte A. W. Hofmann das Verhalten von Triäthylphosphin und Triäthylamin gegen diesen Ester.[1])

Er erhitzte zu diesem Zweck eine Mischung des Aethers mit dem Phosphin und Amin in einem verschlossenen Rohre einige Stunden auf 100° und erhielt als Hauptprodukt das Chlorid einer Base, dessen Zusammensetzung sich aus folgender Gleichung ergab:

$$(C_2H_5)_3P + CH_2Cl.COOC_2H_5 = P\begin{cases} CH_2COOC_2H_5 \\ \equiv (C_2H_5)_3 \\ Cl. \end{cases}$$

Die Behandlung mit Silberoxyd lieferte ihm die Verbindung:

$$(C_2H_5)_3P\begin{cases} CH_2CO \\ O\text{—}/ \end{cases},$$

einen neutral reagierenden, mit Salpetersäure und Jodwasserstoff krystallisierbarer Salze bildenden Körper.

In gleicher Weise stellte er die entsprechende Stickstoffverbindung dar und nannte sie Triäthylglycocoll.

Ähnliche Verbindungen erhielt O. Liebreich im Jahre 1869[2]), indem er nachwies, dass das Chlorid des Neurins durch Oxydation in das Chlorid:

$$(CH_3)_3N\begin{cases} CH_2COOH \\ Cl. \end{cases}$$

übergeht, aus dem dann durch Wegnahme der Elemente der Chlorwasserstoffsäure das trimethylierte Glycocoll gewonnen wurde.

Liebreich bezeichnete es gemäss seiner Bildung als Oxyneurin. Der Hofmann'sche Versuch leitete

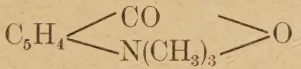
[1]) Jahresber. f. Chem. 1862, 333.
[2]) Ber. d. Chem. Ges. II, 12 und 167.

ihn auf die Synthese desselben; er fand, dass Monochloressigsäure und Trimethylamin zum Chlorid der Base zusammentreten.

Von Liebreich[1]) und Scheibler[2]) wurde noch eine Anzahl ähnlicher Versuche angestellt und dadurch die von Liebreich angenommene Constitutionsformel weiter gestützt. Scheibler war es gelungen[3]) aus der Runkelrübe eine Base zu erhalten, welche in der Zusammensetzung identisch ist mit dem Oxyneurin. Er gab der Base den Namen Betain, welche Bezeichnung dann auf alle analogen Verbindungen übertragen wurde.

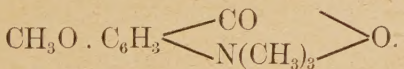
Im Jahre 1871 stellte A. H. Meyer[4]) das Trimethylphosphorbetain dar.

Diese Verbindungen enthalten alle Radikale der Fettreihe. Es giebt auch in dieser Klasse Übergangsprodukte zu den aromatischen Betainen. Von Griess[5]) wurde z. B. Trimethylbenzbetain:



dargestellt durch Einwirkung von Amidobenzoesäure auf Jodmethyl in alkalischer Lösung.

In ähnlicher Weise, wie dieses Benzbetain, entstand aus Jodmethyl und Amidoanissäure das Trimethylanisbetain:



Ferner gelang es Griess, den Nachweis zu liefern, dass Amidosäuren, die statt der COOH— die $SO_2OH$— die Sulfosäuregruppe enthalten, eben-

[1]) Ber. d. Chem. Ges. III, 161.
[2]) Ber. d. Chem. Ges. II, 292; III, 151.
[3]) Zeitschr. f. Chem. IX, 279.
[4]) Ber. d. Chem. Ges. IV, 734.
[5]) Ber. d. Chem. Ges. VI, 585.

falls fähig sind, den Betainen entsprechende schwefelhaltige Basen zu geben.[1]) Er behandelte Paraamidobenzolsulfosäure: $C_6H_4(NH_2)SO_2OH$ mit Jodmethyl in geeigneter Weise und erhielt eine Base von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2\\N(CH_3)_3\end{cases}O.$$

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Triphenylphosphin stiess ich ebenfalls auf eine interessante dem Cholin entsprechende Verbindung.

Dem Cholin kommt bekanntlich die Zusammensetzung:

$$(CH_3)_3 \equiv N\begin{cases}C_2H_4OH\\OH\end{cases}$$

zu, indem es beim Kochen in Glycoll und Trimethylamin zerfällt. Das salzsaure Salz erhält man aus Trimethylamin und Äthylenchlorhydrin beim Erhitzen auf 100°[2]), während Äthylenoxyd sich mit conc. wässerigem Trimethylamin, bei gewöhnlicher Temperatur zu Cholin vereinigt.[3])

Entsprechend verhält sich Äthylenchlorhydrin zu Triphenylphosphin. Substituiert man in dem Additionsprodukt beider das Chlor mittelst Silberoxyd durch die Hydroxylgruppe, so erhält man die dem Cholin analog zusammengesetzte Phosphorverbindung:

$$(C_6H_5)_3P\begin{cases}C_2H_4OH\\OH.\end{cases}$$

In vorliegender Arbeit schliessen sich den Phosphoniumverbindungen die Arsoniumverbindungen an, deren Entwickelungsgeschichte hier kurz erwähnt sei.

---

[1]) Ber. d. Chem. Ges. VII, 39; VIII, 1406; XII, 2116.
[2]) Würtz. Annalen d. Chem. Supl. 6. 116.
[3]) ibidem.

Im Jahre 1760 war es Cadet, der zuerst durch Destillation von arseniger Säure mit Kaliumacetat eine anorganisch organische Verbindung erhielt, man wusste von dieser jedoch nur, dass sie arsenhaltig war und schenkte ihr weiter keine Bedeutung.

Erst später im Jahre 1839 gab Bunsen[1]) Aufklärung über die Bildungsweise bei jenem Versuch und erhielt ein Produkt, dem er seinen Untersuchungen zufolge die Formel: $As_2OC_4H_{12}$ gab. Durch Destillation mit Salzsäure erhielt er daraus, das als Chlorarsin bezeichnete Kakodylchlorür: $As_2Cl_2C_4H_{12}$, dessen Zusammensetzung er ermittelte und von welchem er entsprechende Jod-, Brom-, Fluor- und Cyanverbindungen darstellte. 1842 gelang es Bunsen durch Einwirkung von Zink auf Kakodylchlorür das als Radikal der Kakodylverbindung angenommene Kakodyl zu isolieren.

Im Jahre 1853 wiesen Cahours und Riche[2]) nach, dass Arsen, leichter noch Arsenzink auf Jodmethyl und Jodäthyl einwirken und zeigten, dass bei dieser Reaktion mit Arsenzink ein Gemenge zweier knoblauchartig riechender Verbindungen entstehen, von denen die eine krystallisiert und ihrer Zusammensetzung nach, der Formel: $As(CH_3)_4J$ entspricht.

Von Landolt[3]) wurde dann 1854 das Arsentriäthyl dargestellt, das er neben Äthylkakodyl bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Arsennatrium auf Jodäthyl erhielt. Im Jahre 1859 stellte Cahours[4]) auch Polyjodide dar, wie: $As(CH_3)_4J_3$, die ihm bei der Destillation Jodmethyl und Kakodyljodür lieferten. Durch Erhitzen des

[1]) Ann. chim. 31, 175.
[2]) Compt. rend. 36, 1001 und 39, 541.
[3]) Compt. rend. 89, 301.
[4]) Compt. rend. 49, 87.

letzteren mit Jod gelangte er rückwärts zu Monomethylarsenjodür und von diesem in gleicher Weise zum Arsenjodür. Es ergab sich so der Zusammenhang der nun bekannten vier Reihen organischer Arsenverbindungen, die sich durch die allgemeine Formel ausdrücken lassen:

$$AsRJ_2;\ AsR_2J;\ AsR_3 \text{ und } AsR_4J.$$

Später als diese Arsenverbindungen der Fettreihe wurden die der aromatischen Reihe erhalten. A. Michaelis stellte die Mono-, Di- und Triphenylarsenverbindungen, sowie Derivate derselben dar. Da der zweite Teil der vorliegenden Arbeit sich mit dem Triphenylarsin beschäftigt, so sei noch kurz etwas über die Darstellungsmethode desselben erwähnt. Zuerst wurde dasselbe von A. Michaelis als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diphenylarsenchlorür aus Quecksilberdiphenyl und Phenylarsenchlorür gewonnen.[1]) Weiter von diesem Forscher angestellte Versuche ergaben die Darstellungsmethode durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Chlorbenzol, Arsentrichlorid und Äther, der Darstellung des Triphenylphosphins also analog.[2]) Von A. Michaelis und W. Lacoste wurden nun Derivate der verschiedensten Art dargestellt, wie:

$$As(C_6H_5)_3{\overset{OH}{\underset{OH}{}}};\ (C_6H_5)_3AsCl_2;\ (C_6H_5)_3AsS \text{ etc.}$$

Die Fünfwertigkeit des Arsens ist in all diesen Verbindungen durch die Anlagerung anorganischer Elemente oder Gruppen herbeigeführt worden, während Versuche, die Fünfwertigkeit mittelst Halogenalkylen herbeizuführen, erfolglos blieben.

Mit Hülfe der Rathschläge des Herrn Professor

[1]) Annalen d. Chem. 201, 237.
[2]) Ber. d. Chem. Ges. 15, 2876.

Michaelis gelang es mir, einige solcher Verbindungen zu erhalten und zu untersuchen, die in der Abhandlung erörtert werden sollen.

Triphenylstibin ist ebenfalls von A. Michaelis gewonnen worden[1]); es zeigt jedoch bei der Bildung einige Abweichungen gegenüber dem Arsin und Phosphin. Beim Eintragen von Natrium in Chlorbenzol und Antimonchlorür bildet sich zum Teil Triphenylstibinchlorid. Es hat sich deshalb, nach Untersuchungen von A. Michaelis, als zweckmässig erwiesen, auch das gebildete Triphenylstibin durch Einleiten von Chlor in das Dichlorid überzuführen, um dann die ganze Menge, nachdem sie durch Umkrysallisieren ganz rein erhalten ist, mittelst Schwefelwasserstoff zu Stibin zu reducieren.

Das Triphenylstibin verhielt sich den Halogenalkylen gegenüber ganz anders. Es wurden allerdings so krystallisierte Verbindungen erhalten, doch konnte die Natur derselben nicht festgestellt werden.

[1]) Annalen d. Chem. 233, 43.

# Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf Triphenylphosphin.

$$(C_6H_5)_3P\begin{cases}Cl\\CH_2COOC_2H_5.\end{cases}$$

Nach mündlichen Angaben von A. Michaelis wirkt Monochloressigsäure auf Triphenylphosphin nicht ein. Wendet man dagegen an Stelle der freien Säure den entsprechenden Äthylester an, so gelangt man leicht zu einem Additionsprodukt beider. Mehrere Versuche ergaben, dass zur Erlangung eines reinen Produktes ein vorsichtiges Erwärmen der Componenten notwendig ist. Man führt die Operation am besten im Wasserbade aus und steigert die Temperatur auf 70—75°. Die Masse trübt sich und geht nach mehrstündigem Stehen in einen festen krystallinischen Zustand über. Die Reinheit ist wesentlich durch vorsichtiges, nicht zu starkes Erwärmen bedingt. Zur vollständigen Reinigung des so erhaltenen Produktes benutzt man dessen Verhalten gegen Äther, in welchem dieses vollständig unlöslich ist, während die angewandten Substanzen sich leicht in Äther lösen. Nach wiederholtem Waschen auf dem Filter blieb dann ein weisses Pulver zurück vom Schmelzpunkt 89—91°. Dasselbe ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Wasser äusserst leicht löslich, so dass es aus diesen Lösungsmitteln nicht in krystallisiertem Zustand erhalten werden kann.

Analyse I: Verbrennung:

0,3067 gr. angew. Subst. ergaben 0,1652 gr. $H_2O$ und 0,7701 gr. $CO_2$.

Berechnet: 5,72 % H, Gefunden: 5,96 % H.
„ 68,66 % C, „ 68,47 % C.

Analyse II, Chlorbestimmung:

0,2580 gr. angew. Subst, ergaben 0,0930 gr. AgCl.

Berechnet: 9,23 % Cl. Gefunden: 8,93 % Cl.

Die Chlorbestimmung kann in gewöhnlicher Weise durch Fällen mit Silbernitrat in wässeriger Lösung ausgeführt werden. Die Uebereinstimmung dieser Zahlen beweist die angenommene Formel. Die Verbindung entsteht nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3P + CH_2ClCOOC_2H_5 =$$

$$(C_6H_5)_3P\begin{cases} Cl \\ CH_2COOC_2H_5. \end{cases}$$

Sonach ist auch hier der dreiwertige Phosphor in den fünfwertigen übergeführt worden.

**Platindoppelsalz.**

$$\left[(C_6H_5)_3P\begin{cases} Cl \\ CH_2COOC_2H_5 \end{cases}\right]_2 PtCl_4.$$

Zur weiteren Identificierung wurde das Platindoppelsalz dargestellt, das sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung in fleischfarbigen Flocken ausscheidet. Das Salz krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in mikroskopisch kleinen Blättchen.

Analyse: Platinbestimmung:

0,2668 gr. angew. Subst. ergaben 0,0467 gr. Pt.

Berechnet: 17,57 % Pt. Gefunden: 17,50 % Pt.

Behufs Ermittelung des Platingehaltes wurde die Substanz mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen und dann die erkaltete Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen.

**Verhalten des Phosphorbetainesters beim Erhitzen.**

Erhitzt man den gebildeten Phosphorbetainester auf eine höhere Temperatur als zu seiner Bildung nöthig ist, so tritt bei 172° Zersetzung ein, unter Entwickelung brauner, stechend riechender Dämpfe und unter Zurücklassung einer festen dunkelen krystallinischen Masse. Letztere wurde unter Wasser ölig und erstarrte wieder beim Abkühlen. Aus Alkohol umkrystallisiert, ergab sie sich als rückgebildetes Triphenylphosphin.

Durch starkes Erhitzen findet mithin ein Zerfall des Additionsproduktes in seine Componenten statt.

Erwärmt man dagegen die Substanz im Luftbade, so wird die körnigweisse Masse klebrig und bekommt ein unansehnlich graues Aussehen. Nach mehrstündigem Erwärmen zeigt sie einen von dem früheren wesentlich verschiedenen Schmelzpunkt.

Zur genauen Untersuchung wurde die ursprüngliche Substanz bis zum konstanten Gewicht ca. 24 Stunden im Luftbad auf 100° erwärmt. Der Rückstand war nun fest und zeigte den Schmelzpunkt 210—212°. Er gab sich, seinen später zu beschreibenden Eigenschaften zufolge, als identisch mit dem von Soden[1]) auf anderem Wege dargestellten Triphenylmethylphosphoniumchlorid. Sowohl in ihrem Schmelzpunkte als in den Eigenschaften ihres Platindoppelsalzes zeigte die Verbindung völlige Übereinstimmung mit dem von diesen Forschern erhaltenen Körper.

Das Platindoppelsalz fällt aus einer wässerigen

[1]) Siehe Inaug.-Diss. (S. 6.)

Lösung des mit Platinchlorid versetzten Rückstandes. Schmelzpunkt 234°.

Analyse: Platinbestimmung:

0,3050 gr. angew. Subst. ergaben 0,0614 gr. Pt.

Berechnet: 20,20 % Pt. Gefunden: 20,13 % Pt.

In einem anderen Theil bestimmte ich das Chlor mittelst Silbernitrat.

Analyse: 0,2461 gr. angew. Subst. ergaben 0,1108 gr. AgCl.

Berechnet: 11,36 % Cl. Gefunden 11,14 % Cl.

Der Verlauf der Reaktion kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix} =$$

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix} + CO_2 + C_2H_4.$$

Wahrscheinlicher ist es, dass der Ester zuerst durch ein Molekül aus der Luft aufgenommenen Wassers in die Carbonsäure und Alkohol übergeht und erstere in $CO_2$ und das Triphenylmethylphosphoniumchlorid zersetzt wird.

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix} + HOH =$$

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\\\CH_2COOH\end{matrix} + C_2H_5OH;$$

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\CH_2COOH\end{matrix} =$$

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\\\CH_3\end{matrix} + CO_2.$$

Ich gelangte somit zu derselben Verbindung,

welche früher v. Soden[1]) aus dem entsprechenden Jodid mittelst frisch gefällten Chlorsilbers dargestellt hat. Obwohl die angeführten Analysen hinreichenden Beweis für die Bildungsweise des Chlorides auf diesem Wege geben, so lässt sich auch durch eine Gewichtsverlustbestimmung der Nachweis für die Richtigkeit des angegebenen Verlaufes liefern. Es kommt hierbei nur der Verlust der Gruppen: $C_2H_4$ und $CO_2$ in Betracht. Zur Ausführung wurde eine abgewogene Menge bis zum konstanten Gewicht auf 100° erwärmt und der Gewichtsverlust beobachtet.

Gewichtsanalyse: 0,4046 gr. angew. Subst. ergaben einen Verlust von 0,0768 gr.

Berechnet: 18,72 %. Gefunden 18,98 %.

**Verhalten des Phosphorbetainesters gegen Basen.**

Die Möglichkeit in diesem Additionsprodukt das Chloratom mittelst frisch gefällten Silberoxyds durch die Hydroxylgruppe zu substituieren und so zu einer entsprechenden Hydroxylverbindung zu gelangen, war durch die leichte Abspaltbarkeit der Carbonylgruppe schon sehr in Zweifel gestellt. Eine wässerige Lösung mit Silberoxyd längere Zeit stark geschüttelt, verrieth den Geruch nach Essigester, so dass schon in der Kälte eine Zersetzung stattfinden musste. Wesentlich stärker wurde die Einwirkung und somit der Geruch nach Essigester in der Hitze. Nach beendeter Reaktion wurde die vom überschüssigen Silberoxyd und gebildeten Chlorsilber abfiltrierte Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand zur Entfernung von etwas gelöstem Silberoxyd mit Alkohol aufgenommen. Nach Entfernung des Alkohols blieb

[1]) Inaug.-Diss. Tübingen 1885.

ein öliger Rückstand, der in viel Wasser beim Kochen in Lösung ging und sich aus dieser in glänzenden Nadeln ausschied.

Die nachstehende Analyse, sowie die Eigenschaften des gebildeten Umsetzungsproduktes liessen diesen Körper als das Triphenylphosphinhydroxyd erkennen:

Analyse. Verbrennung: 0,3149 gr. angew. Subst. ergaben 0,1648 gr. $H_2O$ und 0,8401 gr. $CO_2$.

Berechnet: 72,98 % C. Gefunden: 72,75 % C.
„ 5,74 % H. „ 5,81 % H.

Das Triphenylphosphinhydroxyd wurde zuerst von Gleichmann[1]) aus dem entsprechenden Chlorid, von Michaelis und v. Soden[2]) aus dem Bromid durch Behandeln mit Natronlauge erhalten und von letzt genannten Chemikern näher untersucht. Die Eigenschaften der von mir erhaltenen Verbindung (Schmp. 152—153°) stimmen völlig mit denen des so dargestellten Hydroxyds überein.

Lässt man anstatt Silberoxyd, Barytwasser auf eine wässerige Lösung des Phosphorbetainesters einwirken, so tritt momentan eine starke Trübung ein, die dann allmählich wieder unter Ausscheidung des Hydroxyds in glänzende Krystallblättchen verschwindet. Barytwasser wirkt also intensiver und erfordert zur Beschleunigung der Reaktion kein Erwärmen oder Kochen. Die Einwirkung geschieht nach folgender Gleichung:

---

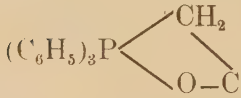
[1]) Ber. d. Chem. Ges. XV, 803.
[2]) Inaug.-Diss. Tübingen 1885.

$$2(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix} + Ag_2O + 3H_2O =$$

$$2(C_6H_5)_3P\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} +$$

$$2AgCl + 2\,CH_3COOC_2H_5.$$

**Triphenylphosphorbetain.**



Eine wesentlich andere und interessantere Zersetzung erleidet das Additionsprodukt beim Behandeln mit conc. Natronlauge oder mit conc. Sodalösung. Natronlauge wirkt in der Weise ein, dass das Betain entsteht, wobei die Reaktion folgendermassen verläuft:

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix} + NaOH =$$

Auf Zusatz der Alkalien entsteht sofort eine intensiv milchig weisse Trübung ohne weitere wahrnehmbare Reaktion und ohne Wärmeentwickelung.

Nach längerem Stehen verschwindet die Trübung wieder unter Bildung eines gelben harzartigen Produktes, das allmählich unter Wasser zu einer festen pulverigen Masse erstarrt. Durch Waschen mit Wasser kann die Natronlauge oder Sodalösung entfernt werden.

Aus Alkohol, Chloroform und Eisessig ist die Krystallisation des gebildeten Körpers in Folge seiner Leichtlöslichkeit in diesen sehr beeinträchtigt, dagegen kann Äther als passendes Lösungsmittel dienen.

Die fein pulverisierte Masse löst sich ziemlich leicht in heissem Äther und krystallisiert aus diesem in kleinen glänzenden tafelförmigen Kryställchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren constant bei 124—126° schmelzen.

Eine Analyse ergab auf das Triphenylphosphorbetain stimmende Zahlen.

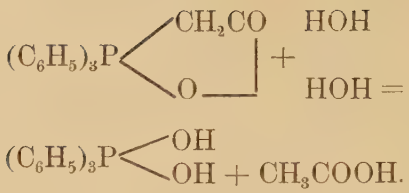
Analyse. Verbrennung: 0,2443 gr. angew. Subst. ergaben 0,1244 gr. $H_2O = 0{,}6745$ gr. $CO_2$.

Berechnet: 5,31 % H. Gefunden: 5,64 % H.
„ 75 % C. „ 75,27 % C.

Die Substanz ist äusserst schwer verbrennlich, so dass es rathsam ist, dieselbe im Schiffchen mit fein gepulvertem Bleichromat zu mischen und das Rohr mit Kupferoxyd und Bleichromat zu füllen.

Zum weiteren Nachweis für die Richtigkeit der angegebenen Bildungsgleichung kochte ich die wässerige Lösung des Phosphorbetainesters mit conc. Natronlauge in einem Destillierkölbchen und untersuchte das Destillat auf Alkokol mittelst Jod und Natronlauge, wodurch reichlich Jodoform erhalten wurde.

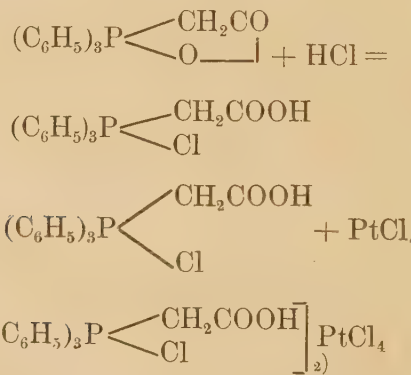
Das Triphenylphosphorbetain ist in Wasser vollständig unlöslich, wird jedoch durch längeres Kochen unter Wasser erst ölig und geht dann allmählich auf Zusatz von hinreichendem Wasser in Lösung. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten zahlreiche Krystalle aus, die ihrem Aussehen und ihrem Schmelzpunkte nach sich als das schon oben besprochene Hydroxyd zu erkennen gaben, so dass die Einwirkung nach folgender Gleichung verläuft:



Die gebildete Essigsäure konnte ich mit Sicherheit nachweisen, indem ich das Filtrat nach Zusatz von Natronlauge eindampfte und den Rückstand mit arseniger Säure erhitzte. Deutlicher Kakodylgeruch bewies die Anwesenheit von Acetat.

**Platindoppelsalz.**

Das Betain bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das aus verdünnter Lösung in langen goldgelben Nadeln krystallisiert. Das Anhydrid geht zunächst durch Aufnahme der Elemente der Salzsäure in die freie Säure über und vereinigt sich dann mit Platinchlorid zum Doppelsalz.



Analyse I. Platinbestimmung: 0,2327 gr. Subst. lieferten 0,0432 gr. Pt.

Berechnet: 18,49 %. Gefunden: 18,56 % Pt.

II. Chlorbestimmung: 0,1597 gr. angew. Subst. ergaben 0,1292 gr. AgCl.

Berechnet: 20,30 % Cl. Gefunden: 20,01 % Cl.

Das salzsaure Triphenylphosphorbetainester $(C_6H_5)_3P\begin{cases}Cl\\CH_2COOC_2H_5\end{cases}$ ergiebt also durch Erhitzen resp. durch die Behandlung mit Alkalien drei Umsetzungsprodukte, von denen das Triphenylmethylphosphoniumchlorid und das Hydroxyd schon bekannt waren.

Das Methylchlorid hatte sich schon durch blosses Erhitzen gebildet, das Hydroxyd dagegen bildete sich in allen Fällen, wo das ursprüngliche Additionsprodukt entweder mit Silberoxyd in der Kälte längere Zeit geschüttelt oder mit Natronlauge behandelt und dann mit Wasser gekocht wurde. Das Endresultat ist also stets die Bildung des Hydroxyds, so dass das Anhydrid resp. Triphenylphosphorbetain als Zwischenprodukt betrachtet werden kann.

Das Betain besitzt basische Eigenschaften, löst sich daher leicht in Säuren und scheidet sich auf Zusatz von Natronlauge wieder aus. In salzsaurer Lösung giebt es mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sich zu einer harzartig klebrigen weissen Masse zusammenballt, Mit Pikrinsäure erhält man einen ähnlichen gelblichen Niederschlag.

Das geringe Krystallisationsvermögen und die schlechte Ausbeute hielten mich ab, diese Körper zu untersuchen.

**Jodwasserstoffsaurer Triphenylphosphorbetainester.**

$$(C_6H_5)_3P\begin{cases}J\\CH_2COOC_2H_5.\end{cases}$$

Versetzt man die wässerige Lösung des entsprechenden Chlorides mit Jodwasserstoffsäure oder

besser mit einer concentrierten Lösung von Jodkalium, so findet sofort ein Austausch der Halogene zwischen beiden Verbindungen statt. Die Lösung wird stark getrübt unter Bildung zahlreicher öliger Tropfen, die nach einigen Minuten krystallinisch erstarren. Da auch dieses Produkt leicht in Wasser löslich ist, so wendet man vortheilhaft nur sehr conc. Lösungen beider an und wäscht mit wenig Wasser vorsichtig nach.

Analyse. Jodbestimmung: 0,2848 gr. Subst. ergaben 0,1402 gr. AgJ.

Berechnet: 26,68 % Jod. Gefunden: 26,60 % Jod.

Das Trocknen des Salzes muss unter der Saugpumpe auf einer Thonscherbe vorgenommen werden, da schon durch schwaches Erwärmen die Krystalle ölig zerfliessen. An der Luft färbt sich dieses Jodid durch Ausscheiden von Jod. Schmelzpunkt 165—166°.

**Bromwasserstoffsaurer Triphenylphosphorbetainester.**

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}\nearrow Br\\ \searrow CH_2COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Ganz analog der Jodverbindung bildet sich dieses Bromid durch Behandeln des Chlorides mit Bromkalium und zeigt auch gleiches Verhalten. Bei c. 115° sickert schon die Substanz zusammen und schmilzt bei 147°.

Analyse: Subst. 0,1870 gr. = 0,0811 gr. AgBr.

Berechnet: 18,64 %. Gefunden: 18,45 % Br.

Sowohl die Brom- als die Jodbestimmung kann in wässeriger Lösung mittelst Silbernitrat ausgeführt werden.

**Triphenyloxyäthylphosphoniumchlorid.**

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\ CH_2CH_2OH.\end{matrix}$$

Die Addition von Äthylenchlorhydrin zu Triphenylphosphin geht nicht so leicht vor sich, wie die Vereinigung von Monochloressigsäureäthylester mit derselben Substanz. Eine Reaktion ist auch hier nicht wahrnehmbar. Die Versuche ergaben, dass dieselbe eingetreten ist, sobald eine Probe auf ein Uhrglas gebracht nicht krystallinisch erstarrte, was noch Vorhandensein von Triphenylphosphin verriet, sondern ein durchsichtiges harzartiges Aussehen annahm und in kurzer Zeit fest wurde. Man giesst am besten die noch flüssige heisse Masse in einen Mörser und löst den Rückstand in möglichst wenig Alkohol. Den im Mörser pulverisierten Teil nimmt man ebenfalls mit Alkohol auf und fällt dann aus diesem das Additionsprodukt mittelst Äther. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhält man dasselbe als glänzend weisse Krystallnädelchen, die bei 129—132° schmelzen.

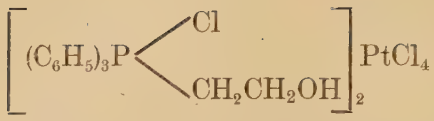
Analyse: 0,2231 gr. angew. Subst. ergaben 0,1240 gr. $H_2O$ und 0,5719 gr. $CO_2$.

Berechnet: 5,83 % H. Gefunden: 6,04 % H.
„ 70,07 % C. „ 69,96 % C.

Chlorbestimmung: 0,2700 gr. angew. Subst. ergaben 0,1128 gr. AgCl.

Berechnet: 10,36 % Cl. Gefunden: 10,33 % Cl.

Diese Substanz löst sich sehr leicht in Alkohol und Wasser und krystallisiert auch aus diesen in grossen durchsichtigen tafelförmigen Krystallen. Zweckmässig gewinnt man sie aus Alkohol mittelst Äther, da die Leichtlöslichkeit in obigen Mitteln die Ausbeute desselben sehr beeinträchtigt.



Das Platindoppelsalz krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in goldgelben Nadeln aus.

Analyse: 0,1626 gr. angew. Subst. ergaben 0,0311 gr. Pt.

Gefunden: 19,12 % Pt. Berechnet: 19,02 % Pt.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 222—224°. Diese, wie alle früheren Platinbestimmungen der Phosphorverbindungen, kann im Platintiegel durch Schmelzen mit $Na_2CO_3$ und $KNO_3$ ausgeführt werden.

**Triphenyloxyäthylphosphoniumjodid.**

Dem Chlorid schliesst sich das Jodid an, das man leicht aus ersterem mit Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium erhalten kann. Man beobachtet momentan eine Ausscheidung öliger Tröpfchen, die bald krystallinisch erstarren. Da auch diese Verbindung beim Erwärmen ölig zerfliesst, ist ein Trocknen im luftverdünnten Exsiccator über Schwefelsäure rathsam, und zwar bei Lichtabschluss, da die weissen Krystalle bald durch ausgeschiedenes Jod gefärbt werden und die Analyse beeinflusst werden könnte,

Analyse: 0,3270 gr. angew. Subst. ergaben 0,1766 AgJ.

Berechnet: 29,26 % J. Gefunden: 29,18 % J.

Der Schmelzpunkt liegt bei 185—186°.

**Triphenyloxyäthylphosphoniumbromid.**

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Br\\ CH_2CH_2OH.\end{matrix}$$

Analog dem Jodid erhält man das Bromid. Es bildet gelblichweisse Kryställchen, die bei 214° schmelzen.

Analyse: 0,3937 gr. angew. Subst. ergaben 0,1905 gr. AgBr.

Berechnet: 20,67 % Br. Gefunden: 20,58 % Br.

**Verhalten gegen Basen.**

Schon die Constitution von Triphenyloxyäthylphosphoniumchlorid lässt eine grössere Beständigkeit erwarten, als:

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Cl\\ CH_2COOC_2H_5,\end{matrix}$$

in welchem die Carbonylgruppe die Spaltbarkeit leicht hervorruft. Das Phosphoniumchlorid wurde zur Untersuchung in analoger Weise behandelt. Durch Erwärmen bis auf 100° hatte zwar auch hier eine Änderung des Aggregatzustandes stattgefunden, indem die weisse krystallinische Masse ölig und zum Teil krustig geworden war; aber schon beim Erkalten wurde diese wieder fest und erwies sich als unveränderte Substanz.

Mit Silberoxyd geschüttelt bildete sich Chlorsilber, und es konnte im Filtrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen ölige Tropfen, die in wenig Wasser wieder gelöst werden konnten, zum Unterschied von Triphenylphosphinhydroxyd, das in Wasser nur schwer löslich ist. Nach mehrtägigem Stehen zeigten sich einige Kryställchen, deren Anzahl zu einer Analyse nicht reichten und die auch einer

nochmaligen Umkrystallisation zur Reinigung bedurft hätten. Die Untersuchung liess sich in der Weise umgehen, dass ich die wässerige Lösung des Rückstandes mit Salzsäure und Platinchlorid behandelte.

Das so erhaltene Platinsalz krystallisierte in gleicher Form, wie das schon beschriebene Doppelsalz des Triphenyloxyätylphosphoniumchlorides und zeigte mit diesem gleichen Schmelzpunkt. Einen zweiten Teil versetzte ich mit Jodwasserstoffsäure und erhielt wieder das Jodadditionsprodukt:

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}J\\ \diagdown\\ CH_2CH_2OH.\end{matrix}$$

Es war mithin in der ursprünglichen Flüssigkeit unzweifelhaft Triphenyloxyäthylphosphoniumhydroxyd enthalten gewesen.

Diese Versuche ergaben also, dass weder durch Erwärmen noch durch Behandeln mit Silberhydroxyd eine Spaltung der Substanz herbeigeführt werden kann.

**Brompropyltriphenylphosphoniumbromid.**

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}Br.\\ \diagdown\\ CH_2CH_2CH_2Br.\end{matrix}$$

Diese Verbindung lässt sich leicht durch Erwärmen von Triphenylphosphin und Trimethylenbromid erhalten. Ich hebe hierbei hervor, dass früher von Gleichmann[1]) durch Einwirkung von Äthylenbromid, sowie von Methylenjodid auf Triphenylphosphin ähnliche Verbindungen erhalten worden sind, die jedoch aus 2 Mol. Triphenylphosphin und 1 Mol. $C_2H_4Br_2$ resp. $CH_2J_2$ entstehen und die Constitution

[1]) Inaug.-Diss. Erlangen 1882. Ber. d. chem. Ges. 1872, 198, 894.

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}\diagup Br.\\ \diagdown C_2H_4\end{matrix}$$
$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}\diagup C_2H_4\\ \diagdown Br.\end{matrix}$$

besitzen. Dagegen erhielt Gleichmann mit dem Dimethylphenylphosphin resp. der entspr. Äthylverbinduug je nach den Versuchsbedingungen entweder das meiner Verbindung entsprechende Bromid

$$C_6H_5(CH_3)_2P\begin{matrix}\diagup Br.\\ \diagdown CH_2 . CH_2Br.,\end{matrix}$$

oder das dem mit Triphenylphosphin erhaltenen entsprechende

$$C_6H_5(CH_3)_2P\begin{matrix}\diagup Br.\\ \diagdown C_2H_4.\end{matrix}$$
$$C_6H_5(CH_3)_2P\begin{matrix}\diagup C_2H_4.\\ \diagdown Br.\end{matrix}$$

Mit dem Methylenjodid kann er nur die Verbindungsreihe

$$C_6H_5(CH_3)_2P\begin{matrix}\diagup J\\ \diagdown CH_2J\end{matrix}$$

erhalten.

Gleichmann giebt ferner an, dass die Einwirkung von Dimethylphenylphosphin bei weitem lebhafter ist, als die von Diäthylphenylphosphin und empfiehlt in beiden Fällen die Operation in der Kälte vorzunehmen. In der Wärme resultierten hierbei nur klebrige zähe Massen, die die Reindarstellung, sowie die Ausbeute des Produktes beeinträchtigten oder sogar ganz verhinderten.

In vorliegendem Fall ist die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Triphenylphosphin wesentlich von der von Gleichmann beschriebenen verschieden.

Auch ist abweichend von der Bildung der bisher von mir erhaltenen Verbindungen bei der Darstellung dieses Bromides eine sichtbare Reaktion bei der

chemische Einwirkung zu erkennen. Man erwärmt am besten ein Gemisch beider Componenten bei Überschuss von Trimethylenbromid im Reagensglas so lange, bis eine Trübung entsteht, entfernt dann, um ein zu starkes Erhitzen zu vermeiden, die Flamme, worauf bald die Reaktion unter Aufwallen stattfindet. Die nach beendeter Einwirkung erstarrte Masse wird in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Es ist zweckmässig bei der Darstellung ein zu starkes Erhitzen zu vermeiden, da leicht Neben- oder Zersetzungsprodukte entstehen, die die Reingewinnung unmöglich machen. Im reinen Zustande bildet das Produkt schneeweisse Krystalle. Auf Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung erscheint die Substanz anfangs ölig, geht aber bald durch Reiben mit einem Glasstab in den krystallinischen Zustand über.

Eine Analyse in gewöhnlicher Weise mit Silbernitrat in einer wässerigen Lösung ausgeführt ergab unrichtige Resultate; ich wandte daher einige von Gleichmann[1]) empfohlene Methoden an. Derselbe fällte zunächst mittelst Silbernitrat das direkt am Phosphor gebundene Bromatom und kochte das mit überschüssigem Silbernitrat versetzte Filtrat längere Zeit mit Ammoniak, wodurch das zweite Bromatom sliminiert und auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure gefällt wurde. Nach einer anderen Methode versetzte Gleichmann eine wässerige Lösung des Phosphoniumbromides mit frisch gefälltem Silberoxyd und erhitzte, wodurch beide Bromatome zugleich ersetzt wurden und das entsprechende Nitrat in Lösung ging. Beide Methoden gaben mir mangelhafte Resultate, weshalb ich zu den gewöhnlichen aber umständlicheren Methoden greifen musste. Die abgewogene Menge Substanz wurde im Wägegläschen

[1]) Inaug.-Diss. Erlangen 1882, S. 17.

mit fein gestossenem Silbernitrat gemischt und im Einschmelzrohr c. 4 Stunden mit rauchender Salpetersäure auf 180° erhitzt. Die weiteren Manipulationen bei diesem Verfahren sind bekannt, doch ist es angebracht, das so erhaltene Bromsilber auf dem Filter wiederholt mit Alkohol auszuwaschen, um die eventuell anhaftenden organischen Substanzen zu entfernen.

Analyse: 0,2005 gr. angew. Subst. ergaben 0,1621 gr. AgBr.

Berechnet: 34,48 % Br. Gefunden: 34,39 % Br.

Eine zweite Analyse wurde im Verbrennungsrohr mit Kalk vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde die Substanz mit Kalk innig vermischt und in ein an einem Ende zugeschmolzenes Rohr eingetragen. Nach dem Glühen löste ich das Ganze in salpetersäurehaltigem Wasser und fällte dann das Brom als Bromsilber.

Analyse: 0,2346 gr. angew. Subst. lieferten 0,1880 gr. AgBr.

Berechnet: 34.48 % Br. Gefunden: 34,10 % Br.

Das Dibromid ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und krystallisiert auch aus diesen in langen durchsichtigen Krystallnadeln. Schmelzpunkt: 226—228°.

**Platindoppelsalz.**

$$\left[(C_6H_5)_3P\begin{cases}Br.\\CH_2CH_2CH_2Br\end{cases}\right]_2PtCl_4$$

Durch Eintropfen von Platinchlorid in eine wässerige Lösung erhält man obiges Salz als flockigen Niederschlag. Ein Versuch diesen krystallinisch zu erhalten, misslang, da die Doppelsalze der Bromverbindungen schon durch Kochen mit Wasser und Alkohol zum grössten Teil zersetzt

werden. Ein blosses Erwärmen im Luftbad bei 100° verursacht den Zerfall der Substanz. Man trocknet diese am besten auf Thonscherben im luftverdünnten Exsiccator über Schwefelsäure.

Analyse: 0,2044 gr. angew. Subst. ergaben 0,0312 gr. Pt.

Berechnet: 15,35 %. Gefunden: 15,26 % Pt.

Der Schmelzpunkt lässt sich wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht genau angeben, vollständig geschmolzen ist das Salz bei 160°.

### Arsoniumverbindungen.

Von dem Triphenylphosphin waren Verbindungen mit den Halogenalkylen schon von A. Michaelis und seinen Schülern erhalten worden, während von dem Triphenylarsin in dieser Beziehung nur negative Resultate zu verzeichnen sind. Versuche dieser Art sind von La Coste[1]) in der Weise ausgeführt worden, dass die beiden Componenten in einem Einschmelzrohr längere Zeit auf 100° erhitzt wurden. Nach Verdunsten des Halogenalkyls blieb dann das unveränderte Arsin zurück. Der Fehler bei dieser Ausführung lag, wie meine Versuche ergaben, darin, dass die angewandte Temperatur zu hoch war, und dadurch das Additionsprodukt, das sich anfangs gebildet haben konnte, wieder in seine Componenten zerlegt wurde.

Dieselbe Erscheinung hat sich auch bei dem Triphenylphosphin gezeigt, indem dieses bei 75° Monochloressigsäureäthylester addierte, während bei 172° wieder ein Zerfall stattfand. Bei meinen Versuchen hat sich erwiesen, dass in allen Fällen eine gewisse Temperatur erforderlich ist, um auch im Triphenylarsin die Fünfwertigkeit des Arsens durch

[1]) Inaug. Dissert. Freiburg 1879, S. 46.

Halogenalkyle herbeizu führen. Bei Überschreitung dieser Temperaturgrenze wird die Reaktion wesentlich beeinträchtigt, oder dieselbe tritt überhaupt nicht ein.

**Triphenylmethylarsoniumjodid.**

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}$$

Behandelt man Triphenylarsin mit überschüssigem Jodmethyl längere Zeit in einem Kölbchen mit Kühlrohr in der Siedehitze, so dass eine fortwährende Strömung und somit eine innigere Berührung der Componenten stattfindet, so bemerkt man bald an der Wandung des Gefässes eine Ausscheidung von kleinen Kryställchen. Die Flüssigkeit wird trüber und dickflüssiger bis zuletzt die ganze Masse erstarrt, falls nicht vortheilhafter Ueberschuss von Jodmethyl angewandt worden ist. Zur Entfernung unzersetzter Mengen sowohl, wie der event. gebildeten Nebenprodukte, ist ein mehrfaches Auswaschen mit Äther angebracht. Krystallisiert man dann das Additionsprodukt nochmals aus Alkohol mittelst Äther, so erhalten die Krystalle ein ziemlich weisses Aussehen. Durch Zusatz von viel Äther zu einer conc. alkoholischen Lösung wird das Produkt flockig weiss gefällt, während wenig Äther ein allmähliches Auskrystallisieren bedingt.

Analyse: 0,4265 gr. angew. Subst. ergaben 0,2226 gr. AgJ.

Berechnet: 28,34 % Jod. Gefunden; 28,20 % Jod.

Der Schmelzpunkt liegt bei 175—177°.

Das Jodid löst sich sehr leicht in Alkohol, dagegen ziemlich schwer in Wasser. Beim Erhitzen unter Wasser schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, zu einer öligen Masse zusammen.

**Verhalten gegen Alkalien.**

Eine wässerige Lösung von Triphenylmethylarsoniumjodid, mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, verursacht einen Austausch des Halogens gegen die Hydroxylgruppe unter Bildung von Triphenylmethylarsoniumhydroxyd. Dampft man das Filtrat ein, so hinterbleibt das Hydroxyd als Öl, das nach längerem Stehen sich mit langen Krystallnadeln durchzieht. Versetzt man diese mit Salzsäure, so tritt unter deutlicher Erwärmung das Chloratom ein und bildet das entsprechende Triphenylmethylarsoniumchlorid. Die Identificirung desselben liess sich nur durch Überführung in das Platindoppelsalz ausführen. Die Reaktionen verliefen nach folgenden Gleichungen:

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix} + AgOH =$$

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} + AgJ.$$

$$(C_6H_4)_3As\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} + HCl =$$

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

$$2\left[(C_6H_5)_3As\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}\right] + PtCl_4 =$$

$$\left[(C_6H_5)_3As\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

Der Schmelzpunkt vom Platindoppelsalz liegt bei 225°.

Platinbestimmung: 0,1705 gr. angew. Subst. ergaben 0,0313 Pt.

Berechnet: 18,5 %. Gefunden: 18,35 % Pt.

Diese Platinbestimmung kann nicht analog denen der Phosphorverbindungen aufgeführt werden, indem, wie mehrere Versuche ergaben, stets Platinarsen gebildet wurde. Ich wandte mich daher zu der bereits von A. Michaelis und Link mit Vortheil angewandten Methode, indem ich die Substanz im Rose'schen Tiegel unter Einleitung von Sauerstoff bis zum konstanten Gewicht erhitzte. Dieses Verfahren ist sehr einfach und erzielt gute Resultate.

Es war also der Nachweis geliefert, dass mittelst Silberoxyd nur eine Substitution des Jodatoms durch Hydroxyl stattgefunden hatte. Die Arsoniumverbindungen dieser Art zeigen somit eine grössere Beständigkeit als die entsprechenden Phosphoniumverbindungen.

Von Soden[1]) hat diese auf ihr Verhalten gegen Silberoxyd geprüft und giebt an, dass die erwarteten Basen sich allerdings anfangs bildeten, aber schon in der Kälte, leichter in der Wärme ein Molekül Benzol abspalten und Diphenylalkyloxyde geben. Z. B.

$$2(C_6H_5)_3P\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix} + Ag_2O + H_2O =$$

$$2\,AgJ + 2(C_6H_5)_3P\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix};$$

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} = (C_6H_5)_2CH_3PO + C_6H_6.$$

[1]) Inaug.-Diss. Tübingen 1885, S. 25.

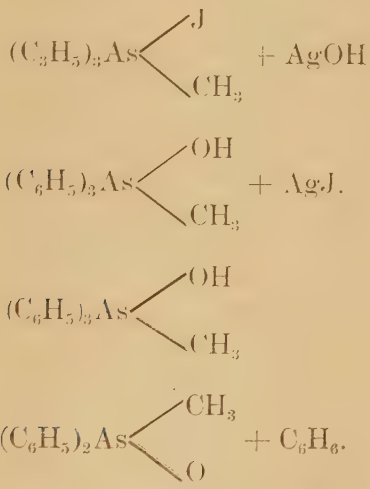
Da auch das Additionsprodukt von Triphenylphosphin und Monochloressigsäureäthylester gegen Silberoxyd ein anderes Verhalten zeigte wie gegen Natronlauge, so versetzte ich eine konc. wässrige Lösung der Arsoniumverbindungen mit Natronlauge und verdampfte zur Trockne. Der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit Silbernitrat versetzt zeigte jedoch die Jodreaktion, so dass bei diesem einfachen Verfahren keine Umwandlung stattgefunden haben konnte. Ich stellte nun zunächst wieder mittelst Silberoxyd die Base dar, versetzte nach dem Eindampfen das Hydroxyd mit konc. Natronlauge und destillierte bei c. 150°, bis das Ganze sich zu einer festen Masse koncentriert hatte. Auf dem wässerigen Filtrat schwammen ölige stark nach Arsin riechende Tropfen, die eine Zersetzung vermuthen liessen. Falls die Reaktion ähnlich wie bei der entsprechenden Phosphoniumverbindung verlaufen war, so musste im Destillat auch Benzol vorhanden sein. Zur Isolierung wurde dieses wieder für sich fraktioniert destilliert, wobei gegen 80° einige Tropfen Benzol übergingen. Der Arsingeruch, der im ersten Destillat auftrat, lässt vermuten, dass durch eingetretene Nebenreaktion sich Diphenylmethylarsin:

$$(C_6H_5)_2AsCH_3$$

gebildet hatte.

Den alkalischen Teil zog ich nun mit Wasser aus und sättigte ihn mit Kohlensäure, um die Natronlauge in Natriumcarbonat überzuführen. Alsdann koncentrierte ich durch Eindampfen und nahm mit Alkohol auf. In diesem konnte ich nur unzersetztes Triphenylmethylarsoniumhydroxyd nachweisen, indem dieses mit Salzsäure und Platinchlorid das angegebene Platindoppelsalz bildete. Es war also nur ein kleiner, dem aufgefangenen

Benzol entsprechender Teil in das Diphenylmethylarsoniumoxyd übergegangen, ein Beweis, dass die Arsoniumverbindungen weit beständiger sind als die entsprechenden Verbindungen des Phosphors, bei denen schon mit Silberoxyd analoge Zersetzung erreicht wird. Die Einwirkung geschieht nach folgender Gleichung:



Durch diesen interessanten Vorgang zeigt sich die charakteristische Eigenschaft des Alkylrestes, dass dieser, sobald einmal dem Arsin angelagert, eine grössere Affinität zu dem Arsen besitzt als der Phenylrest. Ich erinnere daran, dass die entsprechende Stickstoffverbindung, das Trimethylphenylammoniumjodid: $(C_6H_5)N(CH_3)_3J$ sich durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge in Jodnatrium, Dimethylanilin und Methylalkohol spaltet, wie dies von Ad. Clauss und P. Rautenberg[1]) nachgewiesen wurde.

[1]) Ber. d. Chem. Ges. XIV, 620.

**Triphenyläthylarsoniumjodid.**

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}$$

Analog der besprochenen Methylverbindung erhält man das Triphenyläthylarsoniumjodid, inden man das Arsin mit Jodäthyl behandelt. Die Reaktion tritt hier jedoch viel langsamer ein und erfordert mehrstündiges schwaches Sieden. Die Ausbeute ist auch wesentlich geringer, weshalb ich nur die Methylverbindung einer näheren Untersuchung unterzogen habe. Man reinigt die Krystallmasse zunächst wieder mit Äther. Ist hierdurch das unveränderte Arsin entfernt, so giebt schon die erste Krystallisation aus alkoholischer Lösung mit Äther ein reines Produkt. Es bildet feine glänzende Krystallnädelchen, die bei 157—160° schmelzen. Unter Wasser erhitzt schmilzt es ebenfalls ohne Zersetzung,

Analyse: 0,2842 gr. angew. Subst. lieferten 0,1434 AgJ.

Berechnet: 27,48 %. Gefunden: 27,3 % J.

$$\left[(C_6H_5)_3As\begin{matrix}Cl\\C_2H_5\end{matrix}\right]_2 PtCl_4.$$

Behandelt man eine wässerige Lösung von Triphenyläthylarsoniumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd, so geht, der Methylverbindung entsprechend, der Prozess in der Weise vor sich, dass an Stelle des Halogens die Hydroxylgruppe eintritt. Nach Verdampfen des wässerigen Teils bleibt das Äthylhydroxyd als braune ölige Masse zurück, die sich nach längerem Stehen mit Krystallnadeln durchzieht. Die Untersuchung geschah in Form des Platinsalzes. Man erhältletzteres, indem man das Hydroxyd erst mit Salzsäure zur Ueberführung in das Chlorid behandelt und dann die Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt.

Analyse: 0,1182 gr. angew. Subst. lieferten 0,0211 Pt.

Berechnet: 18,01 % Pt. Gefunden: 17,85 % Pt.

Schmelzpunkt: 220—222°.

**Triphenylmethylenarsoniumjodid,**

$$(C_6H_5)_3As\begin{cases} J \\ CH_3J. \end{cases}$$

Die Bildungsweise dieser Verbindung ist eine von den bisher beschriebenen Additionsprodukten wesentlich verschiedene. Bringt man das Arsin mit überschüssigem Methylenjodid zusammen und erwärmt schwach im Reagensglas, so schmilzt das Arsin unter gleichzeitiger Umsetzung in die Arsoniumverbindung. Die Reaktion giebt sich durch Trübung zu erkennen, längeres Erwärmen ist alsdann zu vermeiden, weil dadurch nur Ausscheidung von Jod und Zersetzung des gebildeten Produktes verursacht wird. Eine zu stark erhitzte Portion sieht braun aus und ist dann durch Umkrystallisieren nicht mehr vollständig zu reinigen. Bei richtiger Behandlung scheiden sich aus dem trüben dickflüssigen Gemenge zahlreiche Krystallnadeln aus, die aber stets noch durch ausgeschiedenes Jod etwas gelb gefärbt sind. Die Schwerlöslichkeit des Körpers erleichtert seine Reingewinnung im hohen Maasse, sodass man durch mehrmaliges Schütteln und Dekantieren mit Alkohol und Äther denselben zur Analyse ohne weitere Umkrystallisieren als feine glänzend weisse Nadeln erhalten kann.

Analyse: 0,2017 gr. angew. Subst. lieferten 0,1650 gr. AgJ.

Berechnet: 44,25 % J. Gefunden: 44,18 %.

Die Analyse muss im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure ausgeführt werden, weil,

wie ein Versuch ergab, durch blosses Behandeln mit Silbernitrat nur ein Jodatom eliminiert wird.

Analyse: 0,3065 gr. angew. Subst. lieferten 0,1275 gr. AgJ.

Berechnet auf ein Atom Jod: 22,12 % J. Gefunden: 22,43 % J.

Es ist also auch hier das eine Jodatom durch den Alkylrest fester gebunden als das direct dem Arsen angelagerte. Die Substanz bräunt sich bei 210° unter teilweiser Zersetzung und schmilzt vollständig bei 235°.

Eine Arsenbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit Natronkalk im offenen Rohr unter Durchleiten von Sauerstoff im Verbrennungsofen zersetzt und dann die erkaltete Masse allmählich in salzsäurehaltigem Wasser gelöst wurde. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde dann das Arsen in bekannter Weise gefällt und in einem gewogenen Filter als $As_2S_3$ bestimmt.

Analyse: angew. Subst. 0,2127 gr. – 0,0458 gr. $As_2S_3$.

Berechnet: 13,06 % As. Gefunden: 13,11 % As.

**Triphenyloxyäthylarsoniumchlorid.**

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}Cl\\ CH_2CH_2OH.\end{matrix}$$

Triphenylarsin verhält sich dem Äthylenchlorhydrin gegenüber weniger reaktionsfähig als das Triphenylphosphin, so dass zur Vereinigung beider ein sehr lange anhaltendes Sieden notwendig ist. Die Einwirkung geschieht nur allmählich, ebenso tritt eine Trübung dem entsprechend langsam ein. Es mag dieser Umstand daher rühren, dass das Hydrin, da es

erheblich leichter ist als das Triphenylarsin, als Schicht auf dem Arsin schwimmt und daher eine innige Berührung beider nicht so leicht stattfinden kann. Die Anzahl der sich bildenden Krystalle ist im Verhältniss zu den übrigen Verbindungen eine sehr geringe. Um sich von der Bildung des neuen Produktes zu überzeugen, ist es notwendig, Proben mit Äther zu versetzen, wodurch der Körper in weissen Flocken gefällt wird. Man fällt nach beendeter Reaktion die ganze Masse mit viel Äther, filtriert und löst in Alkohol, aus dem dann wieder mit Äther das Produkt als Krystallnadeln erhalten wird. Anfangs erscheint das Arsoniumchlorid etwas ölig, wird aber bald fest.

Analyse I: Subst. 0,3090 gr. ergaben 0,1118 gr. AgCl.

Berechnet: 9, 18 % Cl. Gefunden: 8,97 % Cl.

Analyse II: 0,4363 gr. angew. Subst. ergaben 0,1604 gr. AgCl.

Berechnet: 9,18 %. Gefunden: 9,07 % Cl.

Die Substanz schmilzt bei 215°; aber schon eine geringe Verunreinigung erniedrigt den Schmelzpunkt um über 100°, ohne dass dadurch eine wesentliche Differenz in der Analyse bedingt wird. Mit Platinchlorid bildet es ein in langen goldgelben Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, dessen Schmelzpunkt bei 223° liegt.

## Einwirkung von Halogenalkylen auf Triphenylstibin.

Mit Triphenylstibin wurden analoge Versuche angestellt wie mit Triphenylphosphin und -arsin, ohne jedoch zu den gewünschten Resultaten zu gelangen.

Nach längerer Einwirkung eines Halogenalkyls auf Stibin am Kühlrohr bei geringem Überschuss des Alkyls nimmt die Lösung allmählich eine dunklere Färbung an. Je nachdem wie lange und wie hoch die Komponenten erhitzt wurden, resultierten mehrere Produkte. Entweder schieden sich auf Zusatz von Äther kleine gelbe nadelförmige Kryställchen aus oder die Bildung dieser unterblieb, indem nur eine mehr oder weniger gelb gefärbte Lösung entstand. In beiden Fällen trübte sich jedoch das Filtrat nach längerem Stehen auch im geschlossenen Kolben unter Ausscheidung zahlreicher glänzender Nädelchen. Diese entstanden nur allmählich, während das gelbe Produkt durch Zusatz von Äther leicht gefällt wird, wodurch die Trennung sehr einfach ist. Diese Operation, mit verschiedenen Halogenalkylen ausgeführt, ergab wie nachstehende Analysen, beweisen gleiche Resultate, so dass die Natur des Alkyls keinen weiteren Einfluss zu haben scheint.

Untersuchung der weissen Krystalle:

Analysen: a. des mit Jodmethyl erhaltenen Produktes berechnet auf:

$$(C_6H_5)_3Sb\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}.$$

I. Verbrennung: 0,2467 gr. angew. Subst. ergaben 0,0845 gr, $H_2O$ und 0,4113 gr. $CO_2$.

Berechnet: 46,26 % C. Gefunden: 45,44 % C.
„ 3,63 % H. „ 3,81 % H.

II. Verbrennung: 0,2426 gr. angew. Subst. ergaben 0,0773 gr. $H_2O$ und 0,4062 gr. $CO_2$.

Berechnet: 46,26 % C. Gefunden: 45,66 % C.
„ 3,63 % H. „ 3,54 % H.

**b.** des mit Jodäthyl erhaltenen Produktes berechnet auf:

$$(C_6H_5)_3Sb\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}.$$

I. Verbrennung: 0,2498 gr. angew. Subst. ergaben 0,0940 gr. $H_2O$ und 0,4179 gr. $CO_2$.

Berechnet: 3,92 % H. Gefunden: 4,16 % H.
„ 47,15 % C. „ 45,63 % C.

II. Verbrennung: 0,2527 gr. angew. Subst. ergaben 0,0940 gr. $H_2O$ und 0,4211 gr. $CO_2$.

Berechnet: 3,92 % H. Gefunden: 4,09 % H.
„ 47,15 % C. „ 45,44 % C.

Diese Analysen zeigen unter sich ziemliche Übereinstimmung, während sie mit den Zahlen, welche die additionellen Produkte verlangen, so grosse Differenzen zeigen, dass die Möglichkeit der Bildung der letzteren auszuschliessen ist. Dagegen liegt möglicherweise die Bildung einer Distibinverbindung:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3SbJ\\|\\(C_6H_5)_3SbJ\end{matrix}$$

vor, indem jene Analysen auf diese Formel annähernd stimmen. Eine Durchschnittsanalyse zeigt folgende auf diese Verbindung hinweisende Zahlen:

Berechnet: 45,0 % C. Gefunden: 45,5 % C.
„ 3,12 % H. „ 3,9 % H.

Der Schmelzpunkt stimmt bei der mit Jodmethyl und Jodäthyl erhaltenen Substanz überein, indem die Veränderung derselben bei 205° eintritt und beide erst vollständig bei 240° geschmolzen sind.

Zur weiteren Untersuchung versetzte ich die Substanz mit Silberoxyd bis das Filtrat keine Jodreaktion mehr zeigte. Nach Eindampfen der Lösung bis zur starken Concentration versetzte ich mit Salzsäure und erhielt nach längerem Stehen kleine Kryställchen, deren Schmelzpunkt und Aussehen mit dem schon von A. Michaelis und Reese[1]) dargestellten Triphenylstibindichlorid übereinstimmt. Es muss hiernach die Bindung der Antimonatome unter Entstehung neuer Moleküle wieder gelöst werden, indem sich zunächst als Zwischenprodukt das Oxyd: $(C_6H_5)_3SbO$ und dann durch Austausch des Sauerstoffs gegen zwei Chloratome das Chlorid gebildet hat, falls die Annahme der Bildung oben genannten Produktes richtig ist.

Zur Untersuchung des zweiten Produktes, der gelben Krystalle, bestimmte ich den Jodgehalt einer Menge, die aus dem Stibin mit Jodäthyl resultierte und erhielt Zahlen, die mit dem Jodgehalt einer Verbindung, des Phenyläthylstibinjodids:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! Sb\!-\!J$$

übereinstimmen.

Analyse: 0,2608 gr. angew. Subst. ergaben 0,1724 gr. AgJ.

Berechnet: 35,8 % J. Gefunden: 35,7 % J.

Die Ausbeute war bei meinen Versuchen stets

[1]) Annalen d. Chem. 233, 49.

sehr gering, so dass c. 10 gr. Triphenylstibin erforderlich sind, um hinreichende Mengen zur Analyse zu erhalten.

Eine völlige Aufklärung der Natur dieser Substanzen muss einer weiteren Untersuchung überlassen bleiben.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chem. Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, spreche ich für seine Unterstützung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.